

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-071418

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

C01G 23/053

(21)Application number : 07-248384

(71)Applicant : SAGA PREF GOV

(22)Date of filing : 31.08.1995

(72)Inventor : ICHINOSE HIROMICHI

(54) METHOD FOR FORMING TITANIA FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a liquid raw material for a titania film having high chemical stability and free from by-production of toxic substances in drying or heat-treatment and to synthesize a crystalline titania film having high adhesivity and relatively high density at a low temperature.

SOLUTION: A liquid containing titanium oxide is synthesized by reacting hydrogen peroxide solution with titanium hydroxide gel prepared from a titanium solution and a basic solution and heating the produced liquid at $\geq 80^{\circ}$ C. A titania film is produced by applying and drying the liquid or heat-treating the applied and dried liquid. A crystalline titania thin film having relatively high density can be synthesized by the drying or the low-temperature heat-treatment without producing harmful substance in the drying and baking procedures. The liquid for the preparation of the titania film is neutral and applicable to various materials and has a stability remarkably high compared with conventional preparation liquid. A titania film having excellent acid resistance, photocatalytic activity, etc., can be produced even at a temperature as low as 300° C. A dense film of $\geq 1\mu\text{m}$ thick can be produced by a single coating procedure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2938376

[Date of registration]

11.06.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-71418

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 1 G 23/053

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 1 G 23/053

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平7-248384

(22)出願日

平成7年(1995)8月31日

(71)出願人 590003722

佐賀県

佐賀県佐賀市城内1丁目1-59

(72)発明者

一ノ瀬 弘道

佐賀県杵島郡有明町大字田野上1516

(54)【発明の名称】 チタニア膜形成法

(57)【要約】

【目的】 化学安定性が高く、乾燥あるいは加熱処理で有毒物質を副生成しないチタニア膜用原料液体を作製し、密着性が良く比較的密度の高い結晶性チタニア膜を低温で合成する。

【構成】 チタン溶液と塩基性溶液から作製した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を作用させることにより合成した液体の作製法、その液体を80℃以上の加熱処理することにより合成した酸化チタンを含む液体の合成法及びそれらの液体を塗布乾燥あるいは塗布乾燥加熱処理をしてチタニア膜を作製することを特徴としたチタニア膜形成法に関するものである。乾燥あるいは低温加熱処理で比較的密度の高い結晶性チタニア薄膜の合成ができ、乾燥焼成に於いて有害な物質が出ない。チタニア膜作製の液体は中性で種々の材料に適用でき、安定性が従来ものに比べ格段に高い。耐酸性や光触媒活性等に優れるチタニア膜が300℃以下の低温でも作製できる。1回の塗布で1μm以上の緻密な膜が形成できる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタンを含む水溶液と塩基性物質から作製した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を作用させ合成することを特徴とするチタニア膜形成用液体。

【請求項2】 請求項1の液体を80℃以上の加熱処理あるいはオートクレーブ処理することにより酸化チタン微粒子を生成させたチタニア膜形成用液体。

【請求項3】 請求項1あるいは請求項2の液体を、基体に塗布あるいは含浸させ、乾燥あるいは加熱処理して作製することを特徴としたチタニア膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、チタン溶液と塩基性溶液から作製した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を作用させ合成することを特徴とするチタニア膜形成用液体の製法、その液体を80℃以上の加熱処理することにより合成した酸化チタンを含む液体の製法及びそれらの液体を塗布乾燥あるいは加熱処理をして作製することを特徴とするチタニア膜に関するものである。本発明のチタニア膜は各種材料の保護被膜、光触媒、紫外線カット被膜、着色コーティングなどの分野に利用され得る。

【0002】

【従来の技術】チタニア膜形成方法は、酸化チタン粉体スラリーあるいは塩化チタンや硫酸チタンの水溶液を基体に塗布後焼成する塗布法、金属アルコキシドの加水分解で作製したゾルを基体に塗布後焼成するゾルゲル法、高真空中で酸化物のターゲットをスパッタリングし基体上に成膜するスパッタ法、有機金属やハロゲン化合物を揮発させ電気炉の中で分解して基体上に膜を作製するCVD法、固体粒子を大気中で発生させたプラズマ中で溶融し基体表面にたたき付けるプラズマ溶射等がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】酸化チタン粉末の塗布法は簡単であるが、緻密で密着性良好な膜は得られ難く、合成温度が一般に高いため基体の種類にかなりの制限がある。塩化チタンや硫酸チタン等の水溶液を塗布焼成する方法は有害なハロゲン化合物を生成し、また、焼成温度も数百度以上を必要とし、前記の産業上の利用分野には利用されない。

【0004】

プラズマ溶射は固体をプラズマ中で溶融し基体表面にたたき付ける成膜法で成膜速度は速いが、緻密な膜が得られ難く、均一で密着性に富んだ酸化物膜を作製することができなかった。

【0005】

また、スパッタ法やCVD法などは減圧下でなければ良好な膜が得られず、真空排気できる反応容器が必要であり、一般に成膜速度が遅く、緻密な膜を得るためには数百度以上に基体を加熱しなければならない欠点がある。

【0006】

ゾルゲル法で作製された市販のTiO₂ゾルは塗布や含浸処理が可能で、大面積コーティング、低温合

成が可能で工業的な利点が多いが、チタンテトライソプロポキシサイドやテトラブチルチタネイトなどの有機金属を利用して合成しなければならなかったため、原料が高価で、しかも原料が化学的に不安定で温度制御や雰囲気の影響されやすく取り扱い難いという課題があった。また、ゾルゲル法は原料ゾル中に酸や有機物質を含むので焼成除去するのに400℃以上の加熱が必要であり、酸に侵されやすい材料には不向きで、低温焼成では多孔質になりやすい。また、ゾルゲル法は工程が煩雑で、有害な有機溶媒を使用しなければならない。また、ゾルゲル法によって作製したTiO₂ゾル中には酸やアルカリあるいは有機物が加えられており、被コーティング材の腐蝕の問題や有機物消却のための温度(400℃以上)が必要で、加熱焼成中に有害なハロゲン化合物や窒素酸化物などが副成する等の欠点があった。

【0007】以上のように、従来の方法では密度の高い結晶性チタニア膜を低温で作製することが困難であり、比較的低温で作製できるゾルゲル法では有機物質や酸等を熱処理で分解消失させることが必要で、そのことが多孔質化しやすくする原因にもなり、密度の高い膜を作製するには熱処理温度を比較的高くしなければならなかった。また、それらの助剤が熱処理によって窒素酸化物や有機気体等の有害物質を生成する欠点もあった。比較的低温合成ができるゾルゲル法でも、1回の塗布では0.1から0.3μm程度の膜厚のものしか密着性良く形成できなかった。

【0008】

【課題を解決するための手段】前述のような問題点を解決するために、本発明では以下のような全く新しい手段によってチタニア膜形成用の塗布液体を合成した。まず、塩化チタンや硫酸チタン水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液からオルトチタン酸と呼ばれる水酸化チタンゲルを沈殿させる。水を用いたデカンテーションによって水洗し、水酸化チタンゲルを分離する。さらに過酸化水素水を加え、余分な過酸化水素を分解除去することにより、請求項1の黄色の透明粘性液体を得ることができる。この液体は、後述するように、過酸化状態の水酸化チタンを含んでいると考えられ、市販のTiO₂ゾルとは本質的に異なるものである。一方、請求項2の発明では、請求項1の液体を80℃以上で加熱処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む液体が得られる。この液体は中性で、チタン、酸素及び水素以外の物質を含まないので、市販のTiO₂ゾルとは本質的に異なるものである。これらの2つの液体を基体上に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより付着性に優れた緻密なチタニア膜を形成できる。また、1回の塗布で1μm以上のチタニア膜を剥離することなく密着性よく形成できる。

【0009】チタン原料は安価で取扱が容易な硫酸塩や塩化物、しゅう酸塩等が望ましく、また、水酸化物の沈

(3)

3

殿を起こす塩基性物質はアンモニア水、苛性ソーダ等が望ましい。反応によって副成する塩は安定で無害な塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムあるいは塩化アンモニウム等になるような組み合わせが望ましい。原料溶液の濃度は特に制限はない。沈殿させるpHは2程度で行い、Fe等の不純物が共沈しないようにすることが望ましい。

【0010】沈殿した水酸化チタン（オルトチタン酸と呼ばれる場合もある）はOH同志の重合や水素結合によって高分子化したゲル状態にあり、このままではチタニア膜の塗布液としては使用できない。このゲルに過酸化水素水を添加するとOHの一部が過酸化状態になりペルオキシチタン酸イオンとして溶解、あるいは高分子鎖が低分子に分断された一種のゾル状態になり、余分な過酸化水素は水と酸素になって分解し、チタニア膜形成用の粘性液体として使用ができるようになる。このゾルは、チタン以外に酸素と水素しか含まないので、乾燥や焼成によって酸化チタンに変化する場合に水と酸素しか発生しないため、ゾルゲル法や硫酸塩等の熱分解法に必要な炭素成分やハロゲン成分の除去が必要でなく、従来より低温でも比較的高い結晶性のチタニア膜を作製することができる。また、pHは中性なので、使用における人体への影響や基体の腐食などを考慮する必要がない。さらに、過酸化水素はゾル化剤としてだけではなく安定化剤として働き、ゾルの室温域で安定性が極めて高く長期の保存に耐える。さらに、この液体を80℃以上に加熱すると酸化チタンの超微粒子が生成した液体に変性させることができる。80℃以下では十分にチタニアの結晶化が進まない。塗布乾燥あるいは加熱処理することにより、さらに低い温度で結晶性のチタニア膜を形成できるが、密着性を良くするためには200℃以上の処理温度が必要である。

【0011】チタニア膜形成用の液体を基体に塗布する場合には、基体との濡れ性を向上させるために、適当な界面活性剤を添加することができる。しかし、加熱処理をしていないチタニア膜形成用液体は、他の遷移金属イオンやAgイオン等を含む溶液あるいは強い酸やアルカリを添加すると、ゾル状態にあったチタン溶液からチタン酸を遊離し、ゲル化することがあるので注意を要する。

【0012】請求項1のチタニア膜形成用液体は、200℃未満でOH基を若干含む非晶質のチタニア膜、200℃以上では結晶性の緻密なチタニア膜を作製できる。これらの膜は耐酸性に優れ、各種の防蝕コーティングに利用できる。また、80℃以上の加熱処理をしたチタニア膜形成用液体は塗布するだけで結晶性のチタニア膜が形*

熱処理温度 (℃)	生成相
80	アナターゼ
100	アナターゼ
120	アナターゼ
160	アナターゼ
200	アナターゼ

4

*成できるため、加熱処理をできない材料のコーティング材として有用である。このような方法において、保護膜や光触媒等種々の用途に利用可能であり、しかも比較的高く密着性の良いものを比較的低温で得ることができる。

【0013】乾燥しただけの膜は耐水性があるが含有もあり、他の溶液を含浸させ焼成することにより、チタニア膜の中に他の物質を担持あるいは分散した複合膜を作成することも可能である。

【0014】基体はセラミックス、陶磁器、金属、スチックス、繊維、建材等、用途に応じた加熱処理え得る素材であればあらゆるものにコーティング可あり、多孔体の内部や粉体の表面処理を行なうこと能である。特に中性であるために金属のチタニアコーティングを有効に行うことができる。

【0015】

【実施例1】原料として四塩化チタン60%溶液5を蒸留水で500ccとした溶液にアンモニア水（9）を滴下し、水酸化チタンを沈殿させた。蒸留水浄後、過酸化水素水30%溶液を10cc加えかきぜ、チタンを含む黄色粘性液体（ゾル溶液）70cc作製することができた。過酸化水素を加えた直後は発生し発泡するが、余分な過酸化水素が分解した発泡はおさまリ、常温常圧の下で6カ月たっても変なかつた。pHは6.4で中性であった。基板とし磨したアルミナを用い、ゾル溶液に侵漬乾燥後、各度で熱処理した。1回の塗布で得られた膜の厚みはm程度であった。得られたチタニア膜の物性を次にす。

熱処理温度 (℃)	生成相	密度 (%)
乾燥のみ	無定型	
100	無定型	
200	アナターゼ	71
300	アナターゼ	72
400	アナターゼ	74
500	アナターゼ	85
600	アナターゼ	92

200℃以上で緻密な結晶性のチタニア膜が密着性得られた。

【0016】

【実施例2】実施例1の液体を80℃、100℃、0℃、160℃及び200℃で6時間加熱処理あオートクレーブ処理したゾル溶液の性状を次に示

薄黄色半透明の液体
薄黄色半透明の液体
白色不透明の液体
白色不透明の液体
白色不透明の液体

(4)

5

いずれも中性で結晶化したチタニア（アナターゼ型）を含んだ液体が得られた。100℃で処理した液体に研磨したアルミナを侵漬乾燥後、各種温度で熱処理した。得られたチタニア膜の物性を次に示す。

熱処理温度 (℃)	生成相	密度 (%)
乾燥のみ	アナターゼ	69
100	アナターゼ	70
200	アナターゼ	73
300	アナターゼ	75
400	アナターゼ	78
500	アナターゼ	87
600	アナターゼ	95

室温乾燥でも結晶性のチタニア膜が作製でき密着性にも優れていた。

【00017】

【比較例1】原料として水酸化チタンを水に分散させた液体（0.2M、白色不透明液、分散剤含有）を用い、研磨したアルミナをこの液体に侵漬乾燥後、各種温度で熱処理した。1回の塗布で得られた膜の厚みは0.2μm程度であった。それ以上厚く塗布すると乾燥後、膜が*

熱処理温度 (℃)	実施例1の膜	実施例2の膜	水酸化チタンによる膜
乾燥のみ	腐蝕	腐蝕	腐蝕
100	一部腐蝕	一部腐蝕	腐蝕
200	良好	良好	腐蝕
300	良好	良好	腐蝕
400	良好	良好	一部腐蝕
500	良好	良好	良好
600	良好	良好	良好

本発明の方がより低温の熱処理で耐酸性を示すチタニア膜を生成できたことが示された。

【0019】

【実施例4】実施例1のゾル溶液をスライドガラスに塗布乾燥し、0.04N硝酸銀水溶液に1分間侵漬し、水洗後300℃で焼成した。その結果、酸化銀約3wt%含有の緻密なチタニア膜が得られた。この被膜は銀の抗菌性被膜として使用可能である。

※

熱処理温度 (℃)	実施例1の膜	実施例2の膜	水酸化チタンによる膜
乾燥のみ	不活性	活性	不活性
100	不活性	活性	不活性
200	活性	活性	不活性
300	活性	活性	不活性
400	活性	活性	活性
500	活性	活性	活性
600	活性	活性	活性

本発明の方がより低温の熱処理で結晶性のチタニアを生成するため、光触媒特性を示すチタニア膜がより低温で生成できた。

【0021】

【発明の効果】本発明の方法を使用することにより、安定なチタニア膜形成用溶液が作成可能であり、従来より

6

* 剥離しやすかった。得られたチタニア膜の物性を次に示す。

熱処理温度 (℃)	生成相	密度 (%)
乾燥のみ	無定型	
100	無定型	
200	無定型	
300	無定型	
400	アナターゼ	49
500	アナターゼ	60
600	アナターゼ	81

400℃以上で結晶性のチタニア膜が得られ、結晶化温度や緻密化温度は本発明の方法に比べ高い温度が必要であった。

【0018】

【実施例3】実施例1のゾル溶液及び比較例1の水酸化チタンを鉄板（99.9%）に塗布し、各種温度で熱処理し、0.1N硝酸水溶液に常温で1時間侵漬し耐腐蝕試験を行った。膜厚は約0.3μmである。その結果を以下に示す。

※【0020】

【実施例5】実施例1のゾル溶液及び比較例1の水酸化チタンをスライドガラスに塗布し、各種温度で熱処理し、100ppmの酢酸溶液中に侵漬し、6Wの紫外線照射下（1時間）で酢酸分解試験を行い光触媒テストを行った。膜厚は約0.3μmである。その結果を以下に示す。

も比較的密度の高い密着性に優れた結晶性チタニア低温で作成可能となる。また、本発明の液体は従来02ゾルとは本質的に異なるものであり、焼成による有害な副生成物が出ず、中性なので取り扱いやすく、また、1回の塗布で1μm以上の緻密な膜を形成でき、膜の作製工程上の利点が多数ある。このような利

(5)

7

ために、塗布法により酸化物膜を作製する上でこれまで問題になっていた原料液体の安定性やpH、低温合成等の課題を解決することができる。したがって、低温コー

8

ティングが要求される金属のチタニアコーティングや様々な材料への低温チタニアコーティングによる光触媒活性の付与など、産業上において与える効果も大きい。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.